

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-172807

(43)Date of publication of application : 11.07.1995

(51)Int.Cl.

C01B 31/02

(21)Application number : 05-322501

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 21.12.1993

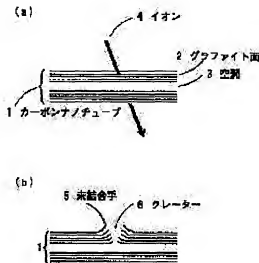
(72)Inventor : REZEKU ANRI

## (54) WORKING METHOD OF CARBON NANOTUBE

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a working method to work a part of a carbon nanotube.

CONSTITUTION: In the subject working method, a stage in which at least carbon nanotube 1 is irradiated with an ion 4 having suitable mass and energy and a part of a bond of a carbon atom constituting the carbon nanotube is cut to make an unbonded hand (dangling bond) 5 is included. When the unbonded hand formed at a part of the carbon nanotube is increased, a hole is made, and other substance (impurity) can be introduced and discharge or cutting of the nanotube may be enabled. Further growing of a new crystal structure from the unbonded hand is made possible, and various structures of the carbon nanotube are obtained.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.08.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-172807

(43) 公開日 平成7年(1995)7月11日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

C 01 B 31/02

識別記号

1 0 1 A

庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-322501

(22) 出願日 平成5年(1993)12月21日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 レゼク アンリ

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株

式会社内

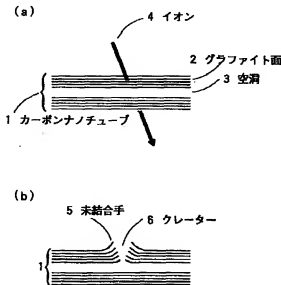
(74) 代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブの加工方法

(57) 【要約】

【目的】カーボンナノチューブの一部に加工する方法を提供すること。

【構成】少なくともカーボンナノチューブ1に適当な質量とエネルギーのイオン4を照射し、カーボンナノチューブを構成する炭素原子の結合の一部を切断して未結合手(ダングリングボンド)5を作り出す工程を含むことを特徴とするカーボンナノチューブの加工方法である。カーボンナノチューブの一部に形成する未結合の手が多くなると、ナノチューブに穴をあけて他の物質(不純物)を導入・排出したり、切断したりできる。また、未結合手から新しい結晶構造を成長させることも可能になり、カーボンナノチューブの多様な構造が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくともカーボンナノチューブに適当な質量とエネルギーのイオンを照射し、前記カーボンナノチューブを構成する炭素原子の結合の一部を切断して未結合手（ダングリングボンド）を作り出す工程を含むことを特徴とするカーボンナノチューブの加工方法。

【請求項2】請求項1記載のカーボンナノチューブの加工方法により該カーボンナノチューブの円筒全体にわたって炭素原子の未結合手を作り、前記カーボンナノチューブを切断することを特徴とするカーボンナノチューブの加工方法。

【請求項3】請求項1記載のカーボンナノチューブの加工方法により該カーボンナノチューブの空洞まで穴をあけ、前記穴から前記空洞に不純物を挿入することを特徴とするカーボンナノチューブの加工方法。

【請求項4】請求項1記載のカーボンナノチューブの加工方法により該カーボンナノチューブの空洞まで穴をあけ、前記穴から前記空洞にある不純物を引き出すことを特徴とするカーボンナノチューブの加工方法。

【請求項5】請求項1記載のカーボンナノチューブの加工方法により該カーボンナノチューブの一部に未結合手を形成し、前記未結合手から新たなカーボンナノチューブを成長させることを特徴とするカーボンナノチューブの加工方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は微小なカーボンナノチューブの加工方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】炭素原子からなる多重の円筒状構造（カーボンナノチューブ）が飯島により発見され、新しい材料として期待されている。カーボンナノチューブは1つまたは複数のグラファイト構造を基本とした面が同心円筒状に配置しており、円筒内部には空洞が形成されている。このカーボンナノチューブの構造に関しては、飯島によりネチャー（S. Iijima, Nature, Vol. 354, p56, 1991）に報告されており、またその製造方法についてはエブソンらによりネチャー（T. W. Ebbesen, Nature, Vol. 358, p220, 1992）に報告されている。しかし、カーボンナノチューブを任意に加工する方法はまだ報告されていない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】カーボンナノチューブに新しい機能を付加するためには、カーボンナノチューブの一部に穴をあけたり、切断したり、不純物を導入・排出したり、またカーボンナノチューブを枝分かれさせることが必要になる。

【0004】本発明の目的は、カーボンナノチューブに新たな機能を付加するため、カーボンナノチューブの一

部に加工する方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明のカーボンナノチューブの加工方法は、少なくともカーボンナノチューブに適当な質量とエネルギーのイオンを照射し、カーボンナノチューブを構成する炭素原子の結合の一部を切断して未結合手（ダングリングボンド）を作り出す工程を含むことを特徴としている。

## 【0006】

【作用】チューブの一部に穴をあけたり、切断したり、不純物を導入・排出したり、またチューブを枝分かれさせることが可能になる。

## 【0007】

【実施例】以下、本発明について実施例を示す図面を参照して詳細に説明する。図1は本発明の第1の実施例を示す工程図である。図1において、(a)はカーボンナノチューブにイオン照射中、(b)はイオン照射後の工程であり、1は断面図で示したカーボンナノチューブ、2はカーボンナノチューブのグラファイト面、3はカーボンナノチューブ中心部の空洞、4は照射するイオン、5は切断されたグラファイト面の未結合手、6はグラファイト面の切断によってできたクレターである。

【0008】この本発明の第1の実施例のカーボンナノチューブの加工方法について、イオン4にガリウムイオン ( $Ga^+$ ) を例に説明する。図1(a)で示すようにカーボンナノチューブ1を真空室に置き、これに  $Ga^+$  イオン4を照射する。カーボンナノチューブに打ち込まれたイオン1はグラファイト面2で相互作用によりそのエネルギーの一部を失うが、まだ十分なエネルギーを持ってカーボンナノチューブを透過する。

【0009】イオン4が透過したあとには、放出されたエネルギーによりグラファイト面を構成する炭素原子間の結合の一部が切れ、炭素原子の未結合手5が形成される（図1(b)）。1つのイオンの透過による未結合手5の形成がカーボンナノチューブの表面から内部にかけてグラファイト面各層で連続的に起こると、図1(b)に示すようなカーボンナノチューブの外側に膨らんだようなクレター6が形成される。このクレター6の形成が、カーボンナノチューブの空洞まで達すると、穴が形成されることになる。

【0010】エブソンらの方法により作製したカーボンナノチューブを集束イオン注入 (FIB) 装置に入れ、加速電圧130keVの  $Ga^+$  イオンを  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  照射した。このカーボンナノチューブを透過電子顕微鏡に移して断面構造を観測した結果、図1(b)に示されるようなクレター構造が局部的に見られ、カーボンナノチューブが加工されていることを確認することができた。

【0011】図2は本発明の第2の実施例を示す工程図である。図2はカーボンナノチューブにイオンをカーボ

3

ンナノチューブを横切るように照射し、カーボンナノチューブを切断した後の断面構造を示している。ここで、図1と同じ番号のものは図1と同等物で同一機能を果たすものであり、7は切断部分である。

【0012】この本発明の第2の実施例のカーボンナノチューブの加工方法について、イオンに金イオン ( $Au^+$ ) を例に説明する。第1の実施例で説明したように、1つのイオン照射によりクレータ構造が形成される。その近くに他のイオンを照射すると、またクレータ構造が形成される。このため、カーボンナノチューブを横断するように選択的に多数のイオンを照射すると、多くのクレータ構造が集中して形成され、それらがつながって、カーボンナノチューブが切断される。

【0013】カーボンナノチューブを集束イオン注入 (FIB) 装置に入れ、加速電圧130 keVの  $Au^+$  イオンを  $3 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$  の密度でカーボンナノチューブを横切るように照射した。その結果、カーボンナノチューブが切断された構造が見られた。ここで  $Au^+$  を用いた理由は、 $Au^+$  は重いイオンであるため、カーボンナノチューブの構造を壊しやすく、イオン照射により深く大きなクレータ構造を形成するためである。

【0014】図3は本発明の第3の実施例を示す工程図である。図3はカーボンナノチューブにイオンを照射して空洞まで達するクレータ構造を形成し、このクレータより空洞に不純物を挿入した後の断面構造を示している。ここで、図1と同じ番号のものは図1と同等物で同一機能を果たすものであり、8は挿入した不純物である。

【0015】この本発明の第3の実施例のカーボンナノチューブの加工方法について、照射イオンにガリウムイオン ( $Ga^+$ )、不純物8にセレン (Se) を例に説明する。まず、第1の実施例で説明したように、イオン照射によりカーボンナノチューブの空洞まで達するクレータ構造 (穴) を形成する。つぎに、カーボンナノチューブを Se 蒸気中にさらす。カーボンナノチューブのクレータから進入した Se は空洞部に付着する。また、カーボンナノチューブのクレータ近傍に付着した Se は毛細管現象によりクレータ内部へ入り込んでいき、空洞中へ導かれる。その結果、空洞中に不純物である Se が挿入される。

【0016】カーボンナノチューブを集束イオン注入 (FIB) 装置に入れ、加速電圧130 keVの  $Ga^+$  イオンを  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  照射して、カーボンナノチューブの空洞まで達するクレータ構造を形成した。その後、カーボンナノチューブと Se を石英管に封入した。Se を加熱して Se 蒸気を発生させ、カーボンナノチューブに Se が付着するようにした。その結果、カーボンナノチューブのクレータ構造のある空洞部に Se が挿入されているのが見られた。

【0017】図4は本発明の第4の実施例を示す工程図

4

である。図4はカーボンナノチューブにイオンを照射して空洞まで達するクレータ構造を形成し、このクレータを通して空洞内の不純物の一部を取り出した後の断面構造を示している。ここで、図1および図3と同じ番号のものは図1および図3と同等物で同一機能を果たすものである。

【0018】この本発明の第4の実施例のカーボンナノチューブの加工方法について、照射イオンにガリウムイオン ( $Ga^+$ )、不純物8にセレン (Se) を例に説明する。まず、第1の実施例で説明したように、イオン照射によりカーボンナノチューブの空洞まで達するクレータ構造 (穴) を形成する。ここで用いるカーボンナノチューブはあらかじめ Se が空洞部に充填されているものである。つぎに、カーボンナノチューブを Se の蒸気圧が高くなる温度まで加熱する。カーボンナノチューブの空洞部にある Se はクレータ部より蒸発し、クレータ近傍の Se が取り除かれる。

【0019】カーボンナノチューブを集束イオン注入 (FIB) 装置に入れ、加速電圧130 keVの  $Ga^+$  イオンを  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  照射して、カーボンナノチューブの空洞まで達するクレータ構造を形成した。その後、カーボンナノチューブを真空容器内に移し加熱した。その結果、カーボンナノチューブのクレータ構造部近傍の Se が取り除かれているのが見られた。

【0020】図5は本発明の第5の実施例を示す工程図である。図5はカーボンナノチューブにイオンを照射して多数の未結合手が存在するクレータ構造を形成し、この未結合手を核として新たなカーボンナノチューブ構造を成長させた後の断面構造を示している。ここで、図1と同じ番号のものは図1と同等物で同一機能を果たすものであり、9はカーボンナノチューブの傍枝部分、10は新たに成長したカーボンナノチューブである。

【0021】この本発明の第5の実施例のカーボンナノチューブの加工方法について、照射イオンにガリウムイオン ( $Ga^+$ ) を例に説明する。まず、第1の実施例で説明したように、イオン照射によりカーボンナノチューブにクレータ構造を形成する。つぎに、このカーボンナノチューブをカーボンナノチューブ製造装置内に導入し、カーボンナノチューブの成長を行う。このとき、クレータ部の未結合手に新たな炭素原子が結合してゆき、そこに新たなカーボンナノチューブ構造が形成される。

【0022】カーボンナノチューブを集束イオン注入 (FIB) 装置に入れ、加速電圧130 keVの  $Ga^+$  イオンを  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  照射して、カーボンナノチューブにクレータ構造を形成した。その後、カーボンナノチューブをカーボンナノチューブ製造装置に導入し、メタン ( $CH_4$ ) ガスを流して放電を行った。その結果、カーボンナノチューブのクレータ構造のあった部分から新たなカーボンナノチューブが成長しているのが

見られた。

【0023】以上の本発明の実施例では、照射イオンとしてGa<sup>+</sup>やAu<sup>+</sup>しか示さなかったが、その他のイオンでもよいことは明らかである。照射イオンの質量、加速エネルギー、照射量を適当に選ぶことにより、クレーターの大きさや密度を制御することができる。

【0024】選択的にカーボンナノチューブの一部だけにクレーターを形成するときには、イオンビームを絞って照射する必要がある。FIB装置やマスクを用いる必要10 がある。しかし、確率的にクレーター構造を形成するためには通常のイオン注入装置のように広がったイオンビームを利用してもよい。

【0025】本発明の実施例および第4の実施例において不純物としてはSeしか示さなかったが、金属や半導体などその他の不純物でもよいことは明らかである。

【0026】ここで示した実施例ではそれぞれ個別の方法として説明したが、もちろんこれらの実施例を組み合わせることでカーボンナノチューブの多様な構造を作製することもできる。

【0027】

【発明の効果】本発明のカーボンナノチューブの加工方法により、カーボンナノチューブの一部に穴をあけたり、切断したり、不純物を導入・排出したり、またチューブを枝分かれをさせることができ、カーボンナノチューブに新しい機能を付加することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例を示す工程図である。

(a) はカーボンナノチューブにイオン照射中、(b) はイオン照射後の状態を示している。

【図2】本発明の第2の実施例を示す工程図であり、カーボンナノチューブを切断した後の断面構造を示している。

【図3】本発明の第3の実施例を示す工程図であり、クレーターより空洞に不純物を挿入した後の断面構造を示している。

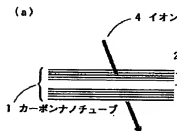
【図4】本発明の第4の実施例を示す工程図であり、クレーターを通して空洞内の不純物の一部を取り出した後の断面構造を示している。

【図5】本発明の第5の実施例を示す工程図であり、新たなカーボンナノチューブ構造を成長させた後の断面構造を示している。

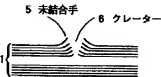
【符号の説明】

- 1 カーボンナノチューブ
- 2 グラファイト面
- 3 空洞
- 4 イオン
- 5 未結合手
- 6 クレーター
- 7 切断部分
- 8 不純物
- 9 接続部分
- 10 新たに成長したカーボンナノチューブ

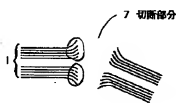
【図1】



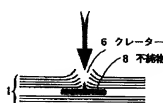
(b)



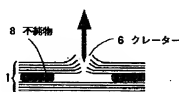
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

